

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3926059 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 26 059.3
㉑ Anmeldetag: 7. 8. 89
㉒ Offenlegungstag: 14. 2. 91

⑤ Int. Cl. 5:
C 08 F 30/02
C 08 F 8/40
C 02 F 1/68
// C 08 F 26/02,
B 01 J 39/20,
B 01 F 17/52,
C 11 D 3/37

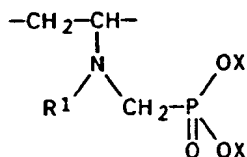
DE 3926059 A1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

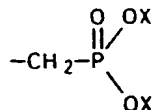
㉒ Erfinder:
Mohr, Juergen, Dr., 6718 Grünstadt, DE;
Oppenlaender, Knut, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Denzinger, Walter, 6720 Speyer, DE; Hartmann,
Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE; Baur, Richard,
Dr., 6704 Mutterstadt, DE; Gousetis, Charalampos,
Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Kud, Alexander, Dr.,
6509 Eppelsheim, DE

⑤4 Phosphonomethylierte Polyvinylamine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Phosphonomethylierte Polyvinylamine, die als charakteristische Strukturelemente Einheiten der Formel



enthalten, in der
R¹ = H, C₁- bis C₆-Alkyl oder



und
X = H, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Erdalkalimetalläquivalent
bedeuten, Verfahren zur Herstellung von phosphonomethylierten Polyvinylaminen durch Phosphonomethylierung von Polymerisaten, die N-Vinylamidgruppen oder Vinylamingruppen enthalten und Verwendung der phosphonomethylierten Polymerisate als Zusatz zu Waschmitteln und als Wasserbehandlungsmittel.

DE 3926059 A1

Beschreibung

Aus der US-PS 42 17 214 ist Polyvinylaminhydrochlorid eines Molekulargewichts von mehr als 3×10^5 bekannt. Es wird durch Umsetzung von Acetaldehyd und Acetamid zu Ethylen-bis-acetamid, das thermisch in N-Vinylacetamid und Acetamid gespalten wird, Polymerisieren des N-Vinylacetamids und Hydrolysieren des Poly-N-vinylacetamids hergestellt. Polyvinylaminhydrochlorid wird als Flockungsmittel für in Wasser suspendierte Teilchen sowie zur Behandlung von Abwässern und Schlämmen verwendet.

Aus der US-PS 44 21 602 sind partiell hydrolysierte Polymerisate von N-Vinylformamid bekannt. Die darin beschriebenen linearen basischen Polymerisate enthalten als charakteristische Komponenten 90 bis 10 mol-% Vinylamin-Einheiten und 10 bis 90 mol-% N-Vinylformamid-Einheiten. Sie werden durch Polymerisieren von N-Vinylformamid und Hydrolysieren der Polymerisate in Gegenwart von Säuren oder Basen hergestellt.

Aus der EP-A-02 16 387 ist ein Verfahren zur Herstellung von Vinylamin-Einheiten einpolymerisiert enthaltenden wasserlöslichen Copolymerisaten durch Copolymerisieren von

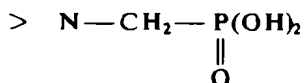
a) 95 bis 10 mol-% N-Vinylformamid mit

b) 5 bis 90 mol-% eines ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylacetat und Vinylpropionat, C₁- bis C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure und Methacrylsäure und anschließende Hydrolyse des Copolymerisates bekannt, bei dem man 30 bis 100 mol-% der Formylgruppen aus dem Copolymerisat abspaltet.

Aus der EP-A-02 62 577 und der EP-A-02 64 649 sind ebenfalls Polymerisate bekannt, die Vinylamin-Einheiten enthalten. Sie werden durch Polymerisieren von N-Vinylformamid sowie von substituierten N-Vinylamiden und Hydrolysieren der Polymerisate unter Bildung von Vinylamin-Einheiten hergestellt.

Aus J. Org. Chem., Band 31, 1603 – 1607 (1966) ist die Phosphonomethylierung von Aminen bekannt. Sie verläuft in Analogie zu der Mannich-Reaktion, indem man Amine, die mindestens eine N-H-Gruppe aufweisen im sauren pH-Bereich mit phosphoriger Säure und Formaldehyd umsetzt.

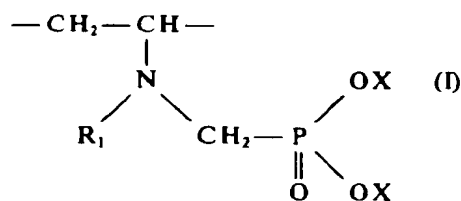
Aus der > N-H-Gruppe des Amins entsteht dabei die Gruppe



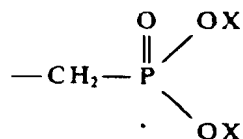
Derartige Produkte werden beispielsweise als Komplexbildner für mehrwertige Metallionen verwendet.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue phosphonomethylierte Verbindungen zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit phosphonomethylierten Polyvinylaminen, die als charakteristische Strukturelemente Einheiten der Formel

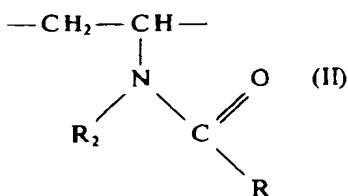


enthalten, in der

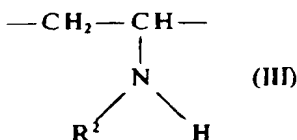


und X = H, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Erdalkalimetalläquivalent bedeuten.

Solche phosphonomethylierten Polyvinylamine sind dadurch erhältlich, daß man Polymerisate, die Einheiten der Formel

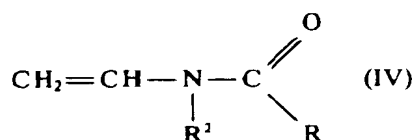


enthalten, in der R, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten, in einem Schritt, unter gleichzeitig hydrolytischen Bedingungen (Mineralsäure) einer Phosphonomethylierung, d.h. Umsetzung mit Formaldehyd und phosphoriger Säure, unterwirft oder daraus zunächst die Gruppe -CO-R hydrolytisch abspaltet und die so erhältlichen Polymerisate mit Einheiten der Formel



in der R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl ist, phosphonomethyliert.

Die Polymeren, die der Phosphonomethylierung unterworfen werden, enthalten als wesentliche Monomere der Gruppe (a) Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R², R = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten. Vorzugsweise kommt als Monomer der Formel IV N-Vinylformamid in Betracht, d.h. R = R² = H. Andere geeignete N-Vinylamide der Formel IV sind beispielsweise N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid und N-Vinyl-N-methylacetamid. Neben den Homopolymeren der Vinylamide der Formel IV kommen auch Copolymerisate aus den Monomeren der Gruppe (a) in Betracht, z.B. Copolymerisate aus N-Vinylformamid und N-Vinylacetamid.

Außer den Homo- und Copolymerisaten der Monomeren (a) kommen Copolymerisate in Betracht, die mindestens ein mit den Monomeren der Gruppe (a) copolymerisierbares Monomer der Gruppe (b) einpolymerisiert enthalten. Als Comonomere der Gruppe (b) eignen sich beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren, deren Ester, Amide und Nitrile. Einzelne Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure(anhydrid), Fumarsäure, Itakonsäure(anhydrid), Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäurebutylester, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Methacrylamidopropyl, dimethylammoniumchlorid, Dimethylaminopropylacrylamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weiterhin sind geeignet Sulfonsäuregruppen enthaltende Monomere wie z.B. Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester, Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)ester und Acrylaminomethylpropansulfonsäure. Außerdem eignen sich auch N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylmethylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Styrol, Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Hexen, Diisobuten und Vinylalkylether, wie Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether, Hexylvinylether und Octylvinylether, sowie Mischungen der genannten Monomere. Diejenigen ethylenisch ungesättigten Monomere, die Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthalten, können bei der Polymerisation besonders in wässriger Lösung, in teilweise oder auch in vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zur Neutralisation verwendet man vorzugsweise Alkalimetallbasen, wie Natronlauge und kalilauge bzw. Ammoniak oder Amine, z. B. Trimethylamin, Ethanolamin oder Triethanolamin. Die basischen Monomere werden vorzugsweise in Form der Salze mit Mineralsäuren, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, oder in quarternierter Form eingesetzt (geeignete Quarternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid).

Vorzugsweise enthalten die Copolymeren (a) 95 bis 5 Mol.-% N-Vinylformamid und (b) 5 bis 95 Mol.-% eines ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylacetat, C₁- bis C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren, deren Ester, Nitrile sowie, wenn verfügbar, Anhydride von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Itakonsäure sowie Mischungen untereinander. Die Copolymerisate sollen mindestens 1, vorzugsweise 5 Mol.-%, N-Vinylformamid oder ein anderes Monomer der Gruppe (a) einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate enthalten die Monomeren der Gruppe (b) in Mengen von bis zu 99, vorzugsweise 5 bis 95 Mol.-%.

Bei der Polymerisation kann man gegebenenfalls auch eine weitere Gruppe von Monomeren (c) mitverwen-

den, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen. Hierbei handelt es sich um sogenannte Vernetzer, wie beispielsweise Methylen-bis-acrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, N,N'-Divinylpropylenharnstoff, Ethylenbis-3-vinylpyrrolidon, Acrylsäure-, Methacrylsäure- und Maleinsäureester von 2- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. Ethylenglykoldiacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und Trimethylolpropantriacyrat. Weitere geeignete Ester dieser Art erhält man beispielsweise bei der Veresterung von mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glykol, Glycerin, Pentaerythrit, Glucose, Fructose, Sucrose, Polyalkylenglykolen eines Molgewichtes von 400 bis 6000, Polyglycerinen eines Molekulargewichtes von 126 bis 368 mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, wobei man pro Mol des eingesetzten Alkohols mindestens 2 Mol einer der genannten ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt. Weiterhin sind geeignet, besonders, wenn die Polymerisation in organischen Lösungsmitteln durchgeführt wird: Divinylbenzol, Divinyldioxan, Divinyladipat, Divinylphthalat, Pentaerythrittrialylether, Pentaallylsucrose, Diallylether und Divinylether von Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichtes von 400 bis 6000, Ethylenglykoldivinylether, Butandioldivinylether und Hexandioldivinylether. Sollen die erhaltenen Polymeren mit wasserlöslichen Monomeren zu wasserlöslichen oder stark quellbaren Polymeren copolymerisiert werden, setzt man vorzugsweise wasserlösliche Vernetzer in Mengen von 100 bis 2000 ppm ein. Sollen dagegen die Polymere wasserunlöslich oder nur schwach quellbar sein, setzt man die Vernetzer in Mengen von ca. 0,001 bis zu 10 Mol%, vorzugsweise bis zu 5%, berechnet auf die eingesetzten Monomeren, ein.

Die Herstellung der Homo- und Copolymeren kann nach den bekannten Verfahren der Substanz-, Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- und Emulsionspolymerisation erfolgen. Die Copolymerisation der N-Vinylamide mit den Comonomeren (b) und (c) erfolgt in Gegenwart von unter Polymerisationsbedingungen Radikale bildender Initiatoren, z. B. in Gegenwart von Peroxiden, Hydroperoxiden, Wasserstoffperoxid, Persulfaten, Azoverbindungen oder sogenannten Redoxkatalysatoren.

Als radikalische Initiatoren sind alle diejenigen Verbindungen bevorzugt geeignet, die bei der jeweils gewählten Polymerisationstemperatur eine Halbwertszeit von weniger als 3 Stunden aufweisen. Falls man die Polymerisation zunächst bei niedrigerer Temperatur startet und bei höheren Temperaturen zu Ende führt, so ist es zweckmäßig, mit mindestens 2 bei verschiedenen Temperaturen zerfallenden Initiatoren zu arbeiten, nämlich zunächst einen bereits bei niedrigerer Temperatur zerfallenden Initiator für den Start der Polymerisation einzusetzen und dann die Hauptpolymerisation mit einem Initiator zu Ende zu führen, der bei höherer Temperatur zerfällt. Man kann wasserlösliche sowie wasserunlösliche oder Mischungen von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Initiatoren einsetzen. Die in Wasser unlöslichen Initiatoren sind dann in der organischen Phase löslich. Für die im folgenden angegebenen Temperaturbereiche kann man beispielsweise die dafür aufgeführten Initiatoren verwenden.

Temperatur: 40 bis 60°C:

Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxodicarbonat, Dicyclohexylperoxodicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxodicarbonat, tert.-Butylperneodecanoat, 2,2'-Azobis-(4-methoxyd,2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-methyl-N-phenylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid.

Temperatur: 60 bis 80°C:

Tert.-Butylperpivalat, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril).

Temperatur: 80 bis 100°C:

Dibenzoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat.

Temperatur: 100 bis 120°C:

Bis-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan, tert.-Butylperoxoisopropylcarbonat, tert.-Butylperacetat.

Temperatur: 120 bis 140°C:

2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan, Dicumylperoxid, Di-tert.-amylperoxid, Di-tert.-butylperoxid.

Temperatur: > 140°C:

p-Menthanhydroperoxid, Penanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid.

Verwendet man zusätzlich noch Salze oder Komplexe von Schwermetallen, z.B. Kupfer-, Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Nickel- und Chromsalze oder organische Verbindungen wie Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure zusammen mit mindestens einem der oben angegebenen Initiatoren, so können die Halbwertszeiten der angegebenen radikalbildenden Initiatoren verringert werden. So kann man beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid unter Zusatz von 5 ppm Kupfer-II-acetylacetonat bereits so aktivieren, daß bereits bei 100°C polymerisiert werden kann. Die reduzierende Komponente von Redoxkatalysatoren kann auch beispielsweise von Verbindungen, wie Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat und Hydrazin gebildet werden. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren verwendet man 0,01 bis 10%, vorzugsweise 0,05 bis 5%, eines Polymerisationsinitiators oder einer Mischung mehrerer Polymerisationsinitiatoren. Als Redoxkomponenten setzt man 0,01 bis 5%, der reduzierenden Verbindungen ein. Schwermetalle werden im Bereich von 0,1 bis 100 ppm, bevorzugt 0,5 bis 10 ppm eingesetzt. Oft ist es von Vorteil, eine Kombination von Peroxid, Reduktionsmittel und Schwermetall als Redoxkatalysator einzusetzen. Außerdem eignet sich zur Herstellung der Polymerisate die Polymerisation im UV-Licht mit UV-Initiatoren. Für das Polymerisieren unter Einwirkung von UV-Strahlen setzt man die dafür üblicherweise in Betracht kommenden Fotoinitiatoren bzw. Sensibilisatoren ein. Hierbei handelt es sich beispielsweise um alpha-Ketaldonylalkohole, wie Benzoin und Benzoinether, alpha-substituierte Benzoinverbindungen, wie alpha-Methylolbenzoin und alpha-Methylolbenzoinether, alpha-Methylbenzoin oder alpha-Phenylbenzoin. Auch sogenannte Triplett-Sensibilisatoren sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man als UV-Initiatoren Benzoyldiketale. Als UV-Strahlungsquellen dienen beispielsweise neben energiereichen UV-Lampen, wie kohlenbogenlampen, Quecksilberdampflampen, Xenonlampen oder Leuchtstoffröhren, auch UV-arme Lichtquellen, wie Leuchtstoffröhren mit hohem Blauanteil.

Homopolymere der N-Vinylamide und Copolymere mit N-Vinyllactamen und Vinylalkylethern können auch

mit kationischen Initiatoren wie Lewisäuren (z.B. Borfluoridetherat) polymerisiert werden. Die Polymerisation kann gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern durchgeführt werden. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmercaptan und Dodecylmercaptan, außerdem Allylverbindungen, wie Allylalkohol, Aldehyde wie Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und iso-Butyraldehyd sowie Ameisensäure und Hydroxylamin. Falls die Polymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt wird, benötigt man davon 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

Bei der Substanzpolymerisation werden die Monomeren mit den Radikalbildnern erhitzt, wobei es meist erforderlich ist, das Reaktionsgut auf Temperaturen über dem Erweichungspunkt zu erhitzen, um die Masse fließfähig zu halten. Dabei werden meist Polymere mit kleinem k-Wert erhalten. Zur Herstellung von hochmolekularen oder vernetzten Polymeren bedient man sich vorzugsweise der Fällungs-, Suspensions- und Emulsionspolymerisation. Bei der Fällungspolymerisation sind die Monomeren im Verdünnungsmittel löslich und die gebildeten Polymeren sind darin unlöslich und fallen aus. Bei der Suspensionspolymerisation sind Monomere und Polymere im Verdünnungsmittel unlöslich. Um ein Zusammenkleben der Polymerteilchen zu verhindern, empfiehlt es sich, in Gegenwart eines Schutzkolloides zu arbeiten. Eine spezielle Art zur Bildung feinteiliger Polymerisate ist die umgekehrte Suspensionspolymerisation. Auch die Emulsionspolymerisation, speziell die Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisation, ist zur Herstellung der N-Vinylamid-Polymeren geeignet. Durch die Lösungspolymerisation werden vorzugsweise Polymerisate mit niedrigerem und mittlerem Molekulargewicht hergestellt. Zur Herstellung der bevorzugt wasserlöslichen Polymeren ist die Lösungspolymerisation die Methode der Wahl. Eine besonders geeignete Methode zur Herstellung von unlöslichen Polymerisaten ist die sogenannte Popcornpolymerisation. Besonders gut läuft die Polymerisation bei den Monomeren N-Vinylformamid gegebenenfalls mit den Monomeren N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Arylamid und Acrylsäure. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei die genannten Monomere als 5 bis 50%ige Lösungen in Gegenwart von 0,5 bis 5% eines multifunktionellen Monomeren ohne radikalischen Initiator in einem schwachen Stickstoffstrom mehrere Stunden erhitzt. Das in feinen Partikeln ausgefallene Polymere wird dann durch Abfiltrieren isoliert und kann anschließend der Phosphonomethylierung unterzogen werden.

Bei den genannten Polymerisationsmethoden wird die Polymerisation bei Konzentrationen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, und Temperaturen von 20 bis 180°C, vorzugsweise 40 bis 150°C durchgeführt. Zur Herstellung der für die Phosphonomethylierung besonders geeigneten niedermolekularen wasserlöslichen Copolymeren bedient man sich der Lösungspolymerisation. Als Lösemittel sind dazu besonders geeignet: Wasser, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol, Tetrahydrofuran und Dioxan. Bei Copolymeren des N-Vinylformamids werden vorzugsweise solche Comonomeren eingesetzt, die Copolymerisate ergeben, die nach der Phosphonomethylierung, zumindest in Form der Alkali- oder Ammoniumsalze, wasserlöslich sind. Dazu sind als Comonomere des N-Vinylformamids besonders geeignet: N-Vinylpyrrolidon, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure(anhydrid), Acrylamid, Arylamidamidomethylpropansulfonsäure, Vinylacetat und Methylacrylat.

Die Polymerisate, die phosphonomethyliert werden, können wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein. Sie können aber auch in Wasser quellbar sein, ohne sich darin zu lösen. Solche Polymerisate enthalten ein Monomer der Gruppe (c) einpolymerisiert. Da sie sich nicht in Wasser lösen, kann man keine K-Wert dafür ermitteln. Die wasserlöslichen Polymerisate haben K-Werte von mindestens 8, vorzugsweise 10 bis 250. Dieser K-Wertbereich gilt auch für die unvernetzten Polymerisate, die in Wasser nicht löslich sind. Bei diesen Polymerisaten erfolgt dann die K-Wertbestimmung in einem organischen Lösemittel, z.B. in Tetrahydrofuran. Von besonderem praktischen Interesse sind Polymerisate mit k-Werten von 10 bis 200.

Die Phosphonomethylierung kann in der Weise durchgeführt werden, daß man zunächst die Amingruppen der Polymeren durch Hydrolyse der Säureamidgruppe freisetzt. Dies kann durch saure bzw. alkalische Katalyse geschehen und erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, bevorzugt aber mittels saurer Katalyse, vorzugsweise wiederum mit Hilfe von Mineralsäuren wie Salzsäure, Phosphorsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Die Hydrolyse ist sowohl in einer getrennten, vorgeschalteten Stufe durchführbar, als auch in einem Schritt während der ohnehin stark mineralisauer geführten Phosphonomethylierung. Die Hydrolyse und Phosphonomethylierung erfolgt durch Umsetzung der Verbindungen der Formel II mit Formaldehyd und phosphoriger Säure in stark saurem, meist salzsaurem Medium (vgl. K. Moedritzer und R.R. Irani, J. Org. Chem. Band 31, 1603 (1966) sowie D. Redmore, Top. Phosphorus Chem., Band 8, 515 (1976)). Die pH-Werte des Reaktionsgemisches betragen dabei 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2.

Die Reaktionszeiten für die hier beschriebenen polymeren Verbindungen liegen je nach Art der Polymeren zwischen 5 und 20 Stunden, bevorzugt zwischen 10 und 15 Stunden. Danach erhält man in der Regel die vollständig phosphonomethylierten Amine. Bei der Anwendung unterstöchiometrischer Mengen an Formaldehyd und phosphoriger Säure auf polyfunktionale Amine isoliert man im allgemeinen Produkte bzw. Produktgemische, deren Aminofunktionen sowohl einfach als auch doppelt phosphonomethyliert, aber auch teilweise unsubstituiert sein können. Falls daher die vollständige Umsetzung gewünscht ist, empfiehlt es sich, die übrigen Reagenzien gegenüber den Polymeren, die Einheiten der Formel II enthalten oder den daraus durch Hydrolyse entstehenden Polymeren, die dann Einheiten der Formel III aufweisen, in einem solchen Überschuß im Vergleich zur Stöchiometrie zu wählen, daß eine erschöpfende Phosphonomethylierung gewährleistet ist. Man kann jedoch die Einheiten II oder III der Polymerisate nur zum Teil, z.B. zu 10, 20 oder 50% phosphonomethylieren.

Die Aufarbeitung nach erfolgter Phosphonomethylierung kann folgendermaßen durchgeführt werden: Zunächst werden durch 1- bis 5-stündige Behandlung des salzsauren Reaktionsgemisches mit Wasserdampf überschüssige Säuren sowie flüchtige Nebenprodukte und überschüssige Ausgangsprodukte ausgetrieben. In Form dieser wäßrigen Lösungen oder aber nach Eindampfen oder Konzentrieren sind die Umsetzungsprodukte in bestimmten Fällen bereits weiter verwendbar. Darüber hinaus kann es von Vorteil sein, die Produkte vor dem

weiteren Einsatz einer zusätzlichen Reinigung zu unterziehen.

Dazu wird beispielsweise die nach Wasserdampfbehandlung erhaltene Mischung durch Einengen konzentriert. Die so erhaltenen, teilweise sehr viskosen Lösungen der Säuren, werden zur Herstellung der entsprechenden Alkalimetallsalze eingesetzt. Dies geschieht beispielsweise durch Neutralisation der konzentrierten Lösungen oder Mischungen mit wäßrigen Lösungen der Alkalimetallhydroxide. Die Polymeren können dann in Form ihrer Alkalimetallsalze durch Fällung aus geeigneten Lösemitteln, z. B. aus Methanol, in guter Reinheit erhalten werden. Es ist ebenfalls möglich, die konzentrierten noch sauren Lösungen in eine methanolische Alkalilauge in geeigneter Weise einzugeben, so daß gleichzeitig Neutralisation zu den Alkalimetallsalzen und deren Fällung erfolgt.

Die unlöslichen, vernetzten Polymere sind als Ionenaustauscher geeignet, und die schwach anvernetzten und noch stark quellbaren Polymere finden als Verdickungsmittel für den Textil-, Dispersions- und Kosmetiksektor Verwendung. Hochmolekulare Polymere sind als Flockungs- und Retentionsmittel für Abwasser- und Papiersektor und als Verfestigungsmittel für Papier verwendbar. Besondere Bedeutung besitzen die mittel- und niedermolekularen Polymeren mit K-Werten von 10 bis 100 als Additive für den Wasch- und Reinigungsmittelsektor und als Dispergiermittel (Belagsverhinderer) für den Wasserbehandlungssektor.

Die Wirkungsweise der Copolymerisate als sog. Belagsverhinderer für die Wasserbehandlung besteht darin, die Bildung von Kristallen der Härtebildnersalze, wie Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Calcium-, Barium- oder Strontiumsulfat, Calciumphosphat (Apatit) und ähnliche im unterstöchiometrischen Dosierungsbereich zu verhindern oder die Bildung dieser Niederschläge so zu beeinflussen, daß keine harten und steinartigen Beläge entstehen, sondern leicht ausschwemmbar, im Wasser fein verteilte Ausscheidungen gebildet werden. Auf diese Weise werden die Oberflächen von z.B. Wärmetauschern, Rohren oder Pumpenbauteilen von Belägen freigehalten und deren korrosionsneigung vermindert. Insbesondere wird die Gefahr von Lochfraßkorrosion unter diesen Belägen verringert. Ferner wird das Aufwachsen von Mikroorganismen auf diesen Metalloberflächen erschwert. Durch den Einfluß der Belagsverhinderer kann die Lebensdauer von solchen Anlagen erhöht werden. Außerdem werden die Stillstandzeiten zur Reinigung von Anlagenteilen erheblich reduziert.

Die hierzu benötigten Mengen von Belagsverhinderern betragen nur 0,1 bis 100 ppm, bezogen auf das jeweils zu behandelnde wäßrige Medium. Bei den wasserführenden Systemen handelt es sich z.B. um offene oder geschlossene Kühlkreisläufe, beispielsweise von Kraftwerken oder chemischen Anlagen, wie Reaktoren, Destillationsapparaturen und ähnlichen Bauteilen, bei denen Wärme abgeführt werden muß. Der Einsatz dieser Belagsverhinderer kann auch in Boilerwässern und Dampferzeugern, vorzugsweise im Bereich von Wassertemperaturen unterhalb 150°C erfolgen. Eine bevorzugte Anwendung der erfindungsgemäß zu verwendenden phosphonomethylierten Polyvinylamine ist ferner die Entsalzung von Meer- und Brackwasser durch Destillation oder Membranverfahren, wie z.B. die umgekehrte Osmose oder Elektrodialyse. So wird z.B. beim sog. MSF-Destillationsverfahren (Multistage Flash Evaporation) zur Meerwasserentsalzung eingedicktes Meerwasser mit erhöhter Temperatur im Umlauf gefahren. Die Belagsverhinderer unterbinden dabei wirksam die Ausscheidung von Härtebildnern, wie z.B. Brucit und deren Anbacken an Anlagebauteile.

Bei Membranverfahren kann die Schädigung der Membranen durch auskristallisierende Härtebildner wirksam verhindert werden. Auf diese Weise ermöglichen diese Belagsverhinderer höhere Eindickungsfaktoren, verbesserte Ausbeute an Reinwasser und längere Lebensdauer der Membranen. Eine weitere Anwendung der Belagsverhinderer ist z.B. beim Eindampfen von Zuckersäften aus Rohr- oder Rübenzucker gegeben. Im Gegensatz zu oben beschriebenen Anwendungen werden hier dem Zuckerdünnsaft zur Reinigung z.B. Calciumhydroxid, kohlendioxid, Schwefeldioxid oder gegebenenfalls Phosphorsäure zugesetzt. Nach Filtration im Zuckersaft verbleibende schwerlösliche Calciumsalze, wie z.B. Calciumcarbonat, -sulfat oder -phosphat, fallen dann während des Eindampfprozesses aus und können als steinharte Beläge auf Wärmetauscherflächen auftreten. Dies gilt ebenso auch für Zuckerbegleitstoffe, wie Kieselsäure oder Calciumsalze organischer Säuren, wie z.B. Oxalsäure.

Ähnliches gilt für Verfahren, die sich an die Zuckergewinnung anschließen, so z.B. die Alkoholgewinnung aus Rückständen der Zuckerproduktion.

Die erfindungsgemäß als Belagsverhinderer einsetzbaren phosphonomethylierten Polyvinylamine sind in der Lage, die oben genannten Belagsbildungen weitgehend zu unterbinden, so daß Stillstandszeiten der Anlagen zur Reinigung, z.B. durch Auskochen, wesentlich verringert werden können. Ein wesentlicher Gesichtspunkt hierbei ist ferner die beträchtliche Energieeinsparung durch Vermeidung der genannten wärmeisolierenden Beläge.

Die in den beschriebenen Anwendungen nötigen Mengen des Belagsverhinderers sind unterschiedlich, betragen jedoch zwischen 0,1 und 100 ppm, bezogen auf das zu behandelnde wäßrige Medium, wie eingesetztes Kühlwasser, Boilerwasser, Prozeßwasser oder z.B. Zuckersaft.

Bis jetzt werden unter anderem hauptsächlich niedermolekulare Phosphonate (Nitrilotrismethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Hexamethyldiamintetramethylenphosphonsäure, Diethylentriamintetramethylenphosphonsäure, Hydroxyethandiphosphonsäure u.a.) als Belagsverhinderer eingesetzt. Ihr Nachteil liegt vor allem darin, daß sie bei hohen Ca-Konzentrationen, wie sie oft in der Praxis vorkommen, in Form ihrer Ca-Salze ausfallen und daß sie in Kläranlagen unvollständig eliminiert bzw. mineralisiert werden.

Die oben aufgeführten phosphonomethylierten Polyvinylamine sind dagegen besser verträglich mit Ca-Ionen (s. Prüfung der Ca-Ionen-Verträglichkeit) und werden aufgrund ihrer höheren Molekulargewichte effektiver am Klärschlamm absorbiert. Gegenüber den phosphorfreien Polymeren, die in der Praxis eingesetzt werden, weisen sie den Vorteil einer besseren Analysierbarkeit im ppm-Bereich auf, wodurch sie wirtschaftlich eingesetzt werden können.

Eine weitere wichtige Anwendung der phosphonomethylierten Polyvinylamine liegt in ihrem Einsatz in Waschmitteln. Sie erfüllen darin z.B. die Funktion eines Builders, Komplexbildners, Stabilisators für Bleichmittel

und Inkrustierungsinhibitoren. In Wasch- und Reinigungsmitteln benötigt man bekanntlich unter anderem als Inhaltsstoffe neben oberflächenaktiven Substanzen sogenannte Gerüststoffe (Builder) sowie Komplexbildner.

Den Buildern kommen in Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen vielfältige Aufgaben zu, z.B. sollen sie die Tenside bei der Schmutzablösung unterstützen, die Härtebildner des Wassers unschädlich machen, sei es durch Sequestrierung der Erdalkalimetallionen oder durch Dispergierung der aus dem Wasser ausgefallenen Härtebildner, die Dispergierung und Stabilisierung des kolloidal in der Waschflotte verteilten Schmutzes fördern und als Puffer zur Konstanthaltung des optimalen pH-Wertes beim Waschen beitragen. Bei festen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen sollen die Builder einen positiven Beitrag zu einer guten Pulverstruktur bzw. Rieselfähigkeit leisten. Builder auf Phosphatbasis erfüllen in hohem Maße die oben beschriebenen Aufgaben, die an einen Builder gestellt werden. So war lange Zeit Pentanatriumtriphosphat unumstritten der wichtigste Gerüststoff (Builder) in Wasch- und Reinigungsmitteln. Die in Waschmitteln enthaltenen Phosphate gelangen aber praktisch unverändert in das Abwasser. Da die Phosphate ein guter Nährstoff für Wasserpflanzen und Algen sind, sind sie für die Eutrophierung von Seen und langsam fließenden Gewässern verantwortlich. In Kläranlagen, die keine sogenannte dritte Reinigungsstufe haben, in der eine spezielle Ausfällung der Phosphate stattfindet, werden diese nicht genügend entfernt. Man hat daher schon frühzeitig nach Stoffen gesucht, die Phosphate in Waschmitteln als Gerüststoff ersetzen können.

So haben inzwischen in phosphatfreien oder phosphatarmen Waschmitteln wasserlösliche Ionenaustauscher auf Basis von Zeolithen Eingang gefunden. Die Zeolithe können jedoch aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften die Phosphate nicht allein als Builder ersetzen. Die Zeolithe werden in ihrer Wirkung unterstützt von anderen Waschmittelzusätzen, bei denen es sich um carboxylgruppenhaltige Verbindungen handelt, wie Zitronensäure, Weinsäure, Nitrilotriessigsäure und vor allem polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen bzw. deren Salze. Unter den zuletzt genannten Verbindungen kommt den Homopolymerisaten der Acrylsäure sowie den Copolymerisaten an Acrylsäure und Maleinsäure als Waschmittelzusatz eine besondere Bedeutung zu, vgl. US-PS 33 08 067 und EP-PS 25 551.

In Wasch- und Reinigungsmitteln werden Komplexbildner eingesetzt, um den Gehalt an freien Schwermetallionen in den Waschmitteln selbst und in den Waschlösungen zu kontrollieren. Die Einsatzmenge als Komplexbildner beträgt zweckmäßigerweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gesamten Waschmittelformulierung. Ihre vorteilhafte Wirkung liegt auch in einer Bleichmittelstabilisierung, beispielsweise für Natriumperborat, in Waschmitteln und bei der Bleiche von Textilien, Zellstoff oder Papierrohstoff. Spuren von Schwermetallen, wie Eisen, Kupfer und Mangan, kommen im Waschlösung selbst, im Wasser und im Textilgut vor und katalysieren die Zersetzung des Natriumperborates. Die eingesetzten Komplexbildner binden diese Metallionen und verhindern dadurch die unerwünschte Zersetzung des Bleichsystems während der Lagerung und in der Waschflotte. Dadurch erhöht sich die Effizienz des Bleichsystems und Faserschädigungen werden zurückgedrängt.

Beide Aufgaben werden bisher durch verschiedene Substanzklassen bewältigt. Die Builderfunktionen übernehmen carboxylgruppenhaltige Polymere, wie sie beispielsweise in US-PS 33 08 067 oder EP-PS 25 551 beschrieben sind. Die Aufgabe der Komplexbildner, nämlich die Bleichmittel zu stabilisieren, übernehmen Produkte wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP), Propylendiamintetraessigsäure (PDTA), Hydroxypropylendiamintetraessigsäure (HPDTA), Hydroxyethandiphosphonsäure, Diethylentriamintetraessigsäure, Diethylentriamintetramethylenphosphonsäure, Hydroxyethyliminodisessigsäure, Hydroxyethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie beispielsweise Diethanolglycin, Ethanolglycin, Citronensäure, Glucoheptonsäure oder Weinsäure, wie sie beispielsweise unter dem Stichwort Waschmittel Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 24, S. 63 – 160, insbesondere S. 91 – 96, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, entnommen werden können.

Mit den erfindungsgemäßen Polymeren gelingt es, Builderwirkung und Bleichmittelstabilisierung mit nur einem einzigen Produkt zu erreichen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in ihrer Eigenschaft als Gerüststoffe und Bleichmittelstabilisatoren auch in Wasch- und Reinigungsformulierungen zusammen mit anderen Mitteln des Standes der Technik verwendet werden, wobei die allgemeinen Eigenschaften im Hinblick auf Sequestrierung, Inkrustationsinhibition und Bleichwirkung unter Umständen deutlich verbessert werden können.

Übliche, dem Fachmann bekannte Bestandteile von Waschmittelformulierungen, bezogen auf die o.a. Rahmenvorschrift, seien im folgenden beispielsweise aufgezählt:

Geeignete Tenside sind solche, die im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslich machende anionische, zwitterionische oder nichtionische Gruppe enthalten. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 26, vorzugsweise 10 bis 22 und insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 18 aliphatischen C-Atomen.

Geeignete synthetische anionische Tenside sind insbesondere solche vom Typ der Sulfonate, Sulfate oder der synthetischen Carboxylate.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkyl, Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Weiter eignen sich Alkansulfonate, die aus Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Ester von α -Sulfosäuren, z. B. die α -Sulfonsäuren aus hydrierten Methylolefinen der Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester primärer Alkohole, z.B. aus Kokosfettal-

kohlen, Talgfettalkoholen oder Oleylalkohol, und solche von sekundären Alkoholen. Weiterhin eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamine, Fettsäuremonoglyceride oder Umsetzungsprodukte von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkoholen oder Alkylphenolen.

Weitere geeignete anionische Tenside sind die Fettsäureester bzw. -amide von Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie z.B. die Fettsäuresarcoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isothionate.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Die üblichen Seifen, d.h. Salze der natürlichen Fettsäuren, sollen nicht unerwähnt bleiben.

Als nichtionische Tenside (Nonionics) sind z.B. Anlagerungsprodukte von 3 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5 bis 16 Mol Ethylenoxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an synthetische Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 1 bis 4 Ethylenglykoletherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykolether, Alkylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykole mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykoletherkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar.

Das Schaumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern. Eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze von nichttensidartigen organischen Substanzen erreichen. Die Tenside sind in Mengen von 5 bis 45 am Aufbau der Waschmittelformulierungen beteiligt.

Als Buildersubstanzen sind beispielsweise geeignet: Waschkalkalien, wie Natriumcarbonat und Natriumsilicat, oder Komplexbildner, wie Phosphate, oder Ionenaustauscher, wie Zeolithe, sowie deren Mischungen. Diese Gerüst- und Aufbaustoffe haben die Aufgabe, die teils aus Wasser, teils aus Schmutz oder dem Textilgut stammenden Härteionen zu eliminieren und die Tensidwirkung zu unterstützen. Neben den o.g. Buildersubstanzen können weiter im Builder sogenannte Co-builder enthalten sein. Die Co-builder haben in modernen Waschmitteln die Aufgabe, einige Eigenschaften der Phosphate zu übernehmen, wie z.B. Sequestrierwirkung, Schmutztragevermögen, Primär- und Sekundärwaschwirkung.

Im Builder können z.B. wasserunlösliche Silicate, wie sie beispielsweise in der DE-OS 24 12 837 beschrieben werden, und/oder Phosphate vorhanden sein. Aus der Gruppe der Phosphate können Pyrophosphat, Triphosphat, höhere Polyphosphate und Metaphosphate verwendet werden. Auch phosphorhaltige organische Komplexbildner, wie Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren kommen als weitere Waschmittelinhaltsstoffe in Betracht. Beispiele solcher Waschmitteladditive sind z.B. die folgenden Verbindungen: Methandiphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylen-triphosphonsäure, Methylamino- oder Ethylaminobismethylen-diphosphonsäure, Ethylendiaminotetramethylen-tetraphosphonsäure, Diethylentriaminopentamethylen-pentaphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonoessig- und Phosphonopropionsäure, Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure und Acryl- und/oder Maleinsäure, sowie deren teil- oder vollneutralisierten Salze.

Weitere organische Verbindungen, die als Komplexmierungsmittel für Calciumionen wirken und in Waschmittelformulierungen enthalten sein können, sind Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Aminocarbonsäuren, die meist in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden.

Beispiele für Polycarbonsäuren sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$ mit $m = 0-8$, außerdem Maleinsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, nicht cyclische Polycarbonsäuren mit wenigstens 3 Carboxylgruppen im Molekül, wie z.B. Tricarballysäure, Aconitsäure, Ethylentetracarbonsäure, 1,1,3-Propan-tetracarbonsäure, 1,1,3,3,5,5-Pentan-hexacarbonsäure, Hexanhexacarbonsäure, cyclische Di- oder Polycarbonsäuren, wie z.B. Cyclopentan-tetracarbonsäure, Cyclohexan-hexacarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Benzoltri-, -tetra- oder -pentacarbonsäure sowie Mellithsäure.

Beispiele für Hydroxymono- oder -polycarbonsäuren sind Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Tartronsäure, Methyltartronsäure, Gluconsäure, Glycerinsäure, Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure.

Beispiele für Aminocarbonsäuren sind Glycin, Glycylglycin, Alanin, Asparagin, Glutaminsäure, Aminobenzoesäure, Iminodi- oder -triessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Ethylendiaminotetraessigsäure, Hydroxyethyl-ethylendiamin-triessigsäure, Diethylentriamin-pentaessigsäure sowie höhere Homologe, die durch Polymerisation eines N-Aziridylcarbonsäurederivates, z.B. der Essigsäure, Bernsteinsäure, Tricarballysäure, und anschließende Verseifung, oder durch Kondensation von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen hergestellt werden können.

Als Co-Buildersubstanzen werden bevorzugt polymere Carbonsäuren verwendet. Zu diesen polymeren Carbonsäuren sind die Carboxymethylether der Zucker, der Stärke und der Cellulose zu zählen.

Unter den polymeren Carbonsäuren spielen z.B. die Polymerisate der Acrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure und dgl., die Copolymerisate der oben genannten Carbonsäuren untereinander, wie z.B. ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure im Verhältnis 70:30 und vom Molgewicht 70 000, oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Vinylalkohol, Vinylmethylether, Furan, Acrolein, Vinylacetat, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylsäure,

Crotonsäure etc. wie z.B. die 1:1-Mischpolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether vom Molegewicht 70 000 oder die Mischpolymerisate von Maleinsäureanhydrid und Ethylen bzw. Propylen bzw. Furan eine besondere Rolle.

In den Co-Buildern können weiterhin Schmutzträger enthalten sein, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen der Textilien inhibieren. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, wie z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar.

Bleichmittel sind insbesondere Wasserstoffperoxid und Derivate oder Aktivchlor-liefernde Verbindungen. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben Natriumperborat-Hydrate, wie $NaBO_3 \times 4H_2O$ besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H_2O_2 liefernde Borate brauchbar. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate, Peroxyphosphonate, Citratperhydrate, Harnstoff- H_2O_2 - oder Melamin- H_2O_2 -Verbindungen sowie durch H_2O_2 liefernde persäure Salze, wie z.B. Caroate, Perbenzoate oder Peroxyphthalate, ersetzt werden.

Es können neben den erfindungsgemäßen übliche wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen zusammen mit diesen in Mengen von 0,25 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Peroxiverbindung, eingearbeitet werden. Als wasserunlösliche Stabilisatoren eignen sich die meist durch Fällung aus wässrigen Lösungen erhaltenen Magnesiumsilikate $MgO:SiO_2$ der Zusammensetzung 4:1 bis 1:4, vorzugsweise 2:1 bis 1:2 und insbesondere 1:1. An deren Stelle sind auch andere Erdalkalimetalle entsprechender Zusammensetzung brauchbar.

Um beim Waschen bereits bei Temperaturen unterhalb $80^\circ C$, insbesondere im Bereich von 60 bis $40^\circ C$, eine befriedigende Bleichwirkung zu erreichen, werden zweckmäßigerweise Bleichaktivatoren in die Waschmittel eingearbeitet, vorteilhaft in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Waschmittelformulierung.

Als Aktivatoren für in Wasser H_2O_2 liefernde Perverbindungen dienen bestimmte, mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl-, O-Acyl-Verbindungen, insbesondere Acetyl-, Propionyl- oder Benzoylverbindungen, sowie Kohlensäure- bzw. Pyrokohlensäureester. Brauchbare Verbindungen sind unter anderen:

N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine, wie z. B.
 N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin oder -ethylendiamin,
 N,N-Diacetylanilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin bzw. 1,3-diacylierte Hydantoine,
 Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide,
 N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, wie z. B. das
 Monoacetylmaleinsäurehydrazid,
 O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, wie z. B.
 O-Benzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin,
 O-Acetyl-N,N-succinyl-hydroxylamin,
 O-p-Methoxybenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin,
 O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin und
 O,N,N-Triacetyl-hydroxylamin,
 Carbonsäureanhydride, z. B.
 Benzoesäureanhydrid,
 m-Chlorbenzoesäureanhydrid,
 Phthalsäureanhydrid, 4-Chlorphthalsäureanhydrid,
 Zuckerester, wie z. B. Glucosepentaacetat,
 Imidazolidinderivate, wie
 1,3-Diformyl-4,5-diacetoxyimidazolidin,
 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin,
 1,3-Diacetyl-4,5-di-propionyloxy-imidazolidin,
 acylierte Glykolorile, wie z. B. Tetrapropionylglykoloril oder
 Diacetyl-dibenzoylglykoloril,
 dialkylierte 2,5-Diketopiperazine, wie z. B.
 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin,
 1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin,
 1,4-Dipropionyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin,
 Acetylierungs- bzw. Benzoylierungsprodukte von Propylenharnstoff bzw.
 2,2-Dimethyl-propylenharnstoff,

das Natriumsalz der p-(Ethoxycarbonyloxy)-benzoesäure und der p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfonsäure sowie die Natriumsalze von alkylierten oder acylierten Phenolsulfonsäureestern, wie p-Acetoxy-benzolsulfonsäure, 2-Acetoxy-5-nonyl-benzolsulfonsäure, 2-Acetoxy-5-propylbenzolsulfonsäure oder der Isononanoyloxyphenylsulfonsäure.

Als Bleichmittel können auch Aktivchlorverbindungen oder organischer Natur eingesetzt werden. Zu den anorganischen Aktivchlorverbindungen gehören Alkalihypochlorite, die insbesondere in Form ihrer Mischsalze bzw. Anlagerungsverbindungen an Orthophosphate oder kondensierte Phosphate, wie beispielsweise an Pyro-

und Polyphosphate oder an Alkalisilikate, verwendet werden können. Enthalten die Wasch- und Waschhilfsmittel Monopersulfate und Chloride, so bildet sich in wäßriger Lösung Aktivchlor.

Als organische Aktivschlorverbindungen kommen insbesondere die N-Chlorverbindungen in Frage, bei denen ein oder zwei Chloratome an ein Stickstoffatom gebunden sind, wobei vorzugsweise die dritte Valenz der Stickstoffatome an eine negative Gruppe führt, insbesondere an ein CO- oder SO₂-Gruppe. Zu diesen Verbindungen gehören Dichlor- und Trichlorcyanursäure bzw. deren Salze, chlorierte Alkylguanide oder Alkylbiguanide, chlorierte Hydantoine und chlorierte Melamine.

Als zusätzliche Hilfsstoffe werden beispielsweise aufgeführt: Als Schaumregulatoren eignen sich, vor allem bei der Verwendung von Tensiden vom Sulfonat- oder Sulfattyp, kapillaraktiver Carboxy- oder Sulfobetaine sowie die oben erwähnten Nonionics vom Alkylolamidtyp. Für diesen Zweck sind auch Fettalkohole oder höhere endständige Diöle geeignet.

Ein verringertes Schäumvermögen, das vor allem beim maschinellen Waschen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z.B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit Nonionics und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die Schaumdämpfung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäureesters an; Seifen der gesättigten C₂₀-C₂₄-Fettsäuren eignen sich deshalb besonders als Schaumdämpfer.

Zu den nichttensidartigen Schauminhibitoren gehören gegebenenfalls Chlor enthaltende N-alkylierte Aminotriazine, die man durch Umsetzen von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2 bis 3 Mol eines Mono- und/oder Dialkylamins mit 6 bis 20, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen im Alkylrest erhält. Ähnlich wirken propoxylierte und/oder butoxylierte Aminotriazine, z.B. Produkte, die man durch Anlagern von 5 bis 10 Mol Propylenoxid an 1 Mol Melamin und weiteres Anlagern von 10 bis 50 Mol Butylenoxid an dieses Propylenoxidderivat erhält.

Ebenfalls geeignet als nichttensidartige Schauminhibitoren sind wasserunlösliche organische Verbindungen, wie Paraffine oder Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb von 100°C, aliphatische C₁₈-bis C₄₀-Ketone sowie aliphatische Carbonsäureester, die im Säure- oder im Alkoholrest, gegebenenfalls auch in jedem dieser beiden Reste, wenigstens 18 C-Atome enthalten (z.B. Triglyceride oder Fettsäurefettalkoholester); sie lassen sich vor allem bei Kombinationen von Tensiden des Sulfat- und/oder Sulfonattyps mit Seifen zum Dämpfen des Schaumes verwenden.

Die Waschmittel können optische Aufheller für Baumwolle, für Polyamid-, Polyacrylnitril- oder Polyestergerewebe enthalten. Als optische Aufheller sind beispielsweise geeignet Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure für Baumwolle, Derivate von 1,3-Diarylpyrazolinen für Polyamid, quartäre Salze von 7-Methoxy-2-benzimidazolyl-(2')-benzofuran oder von Derivaten aus der Verbindungsklasse der 7-(1',2',5'-Triazolyl-(1'))-3-(1'',2'',4''-triazolyl-(1''))-cumarine für Polyacrylnitril. Für Polyester geeignete Aufheller sind beispielsweise Produkte aus der Verbindungsklasse der substituierten Styrole, Ethylene, Thiophene, Naphthalindicarbonsäuren oder Derivate davon, Stilbene, Cumarine und Naphthalimide. Die optischen Aufheller sind gegebenenfalls in Mengen bis zu 1 Gew.% in der Waschmittelformulierung enthalten.

Die löslichen phosphonomethylierten Polvinylamine besitzen K-Werte von 8 bis 300, vorzugsweise 9 bis 200, besonders bevorzugt von 10 bis 80. Die Bestimmung der K-Werte erfolgte nach H. Fikentscher an 1%igen Lösungen bei 25°C (vgl. Zellulosechemie, Band 13, 58–64 und 71–74 (1932); dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$). Bei wasserlöslichen Polymeren wird das mit NaOH neutralisierte Polymer als Lösung in Wasser bei pH 7,0 gemessen. Wenn der K-Wert in anderen Lösemitteln gemessen wurde, so ist dies in den Beispielen angegeben. Die Angaben in %, sind Gew.%.
40

Herstellung der Polymeren

45 Polymer 1

In einem mit Kühler, Thermometer, Zulaufvorrichtungen, Stickstoff-Ein- und -Auslaß versehenen Rührreaktor mit 2 l Inhalt werden 500 g Isopropanol zum Sieden erhitzt und innerhalb von 3 Stunden gleichmäßig 270,4 g Acrylsäure 100%, 29,6 g N-Vinylformamid gelöst in 100 g Isopropanol und eine Lösung aus 9 g Tertiärbutylperethylhexanoat in 100 g Isopropanol unter Siedebedingungen (ca. 82°C) zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden zum Sieden erhitzt, dann 500 g Wasser zugesetzt und durch Einleiten von Wasserdampf das Isopropanol als azeotropes Gemisch mit Wasser abdestilliert bis zu einer Siedetemperatur von 100°C. Die so erhaltene 27%,ige wäßrige Polymerisatlösung wird anschließend phosphonomethyliert. Der K-Wert, gemessen als Natriumsalz, 1%,ig in Wasser, beträgt 25.
55

Polymer 2

In einem Reaktor wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 500 g Tetrahydrofuran bis zum Sieden erhitzt und innerhalb von 3 Stunden gleichmäßig 270,4 g Acrylsäure und 29,6 g N-Vinylformamid gelöst in 100 g Tetrahydrofuran und eine Lösung aus 9 g Tertiärbutylperethylhexanoat in 100 g Tetrahydrofuran unter Siedebedingungen (ca. 68°C) zudosiert. Anschließend wird noch 1 Stunde am Sieden erhitzt, dann mit 200 g Wasser verdünnt und durch Einleiten von Wasserdampf bis zu einer Siedetemperatur von 100°C das Tetrahydrofuran abdestilliert. Die so erhaltene 39-%ige Polymerisatlösung mit einem k-Wert von 41,6 (gemessen als Natriumsalz, 1%,ig in Wasser) wird, wie in Beispiel 2 beschrieben, phosphonomethyliert.
65

Polymer 3

Wie Polymer 1 nur mit 240,8 Acrylsäure 100%,ig und 59,2 g N-Vinylformamid. Der K-Wert des Polymeren,

gemessen als Natriumsalz 1%ig in Wasser ist 20,5.

Polymer 4

In einem Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 500 g Tetrahydrofuran bis zum Sieden erhitzt und innerhalb von 3 Stunden gleichmäßig 274,8 g Methacrylat, 25,2 g N-Vinylformamid gelöst in 100 g Tetrahydrofuran und eine Lösung aus 12 g Tertiärbutylperpivalat in 100 g Tetrahydrofuran zudosiert und anschließend noch 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Der K-Wert des Polymers, gemessen 1%ig in Dimethylformamid beträgt 10,8. Das Polymerisat wird nach Entfernen phosphonomethyliert, vgl. Beispiel 4.

Polymer 5

In einem Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 920 g Isopropanol bis zum Sieden erhitzt und innerhalb 3 Stunden 332 g N-Vinylformamid und eine Lösung von 16,3 g 2-Mercaptoethanol in 25 g Isopropanol und innerhalb 4 Stunden eine Lösung von 9,8 g Tertiärbutylperethylhexanoat in 30 g Isopropanol gleichmäßig unter Siedebedingungen zudosiert. Anschließend wird noch 1 Stunde nacherhitzt und durch Einleiten von Wasserdampf das Isopropanol bis zu einer Siedetemperatur von 99°C abdestilliert. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1%ig in Wasser, beträgt 15. Die 42%ige wäßrige Polymerisatlösung wird dann direkt der Phosphonomethylierung unterzogen.

Polymer 6

In einem Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 588,2 g Wasser, 7,05 g 75-%ige Phosphorsäure und 4,8 g 50-%ige Natronlauge im schwachen Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt und innerhalb 3 Stunden 260 g N-Vinylformamid und eine Lösung von 40 g Acrylamidomethanpropansulfonsäure und 15,5 g 50-%ige Natronlauge in 100 g Wasser und innerhalb 4 Stunden eine Lösung von 2,25 g 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 98 g Wasser gleichmäßig, bei 80°C unter Stickstoff, zudosiert. Anschließend wird noch 3 Stunden bei 80°C nacherhitzt. Der K-Wert des Copolymeren, gemessen 1%ig in Wasser, beträgt 79,2. Die Polymerisatlösung wird dann der Phosphonomethylierung unterzogen.

Polymer 7

In einem Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 98 g Maleinsäureanhydrid und 386 g Tetrahydrofuran zum Sieden erhitzt. Nun werden innerhalb 3 Stunden 71 g N-Vinylformamid und innerhalb 4 Stunden eine Lösung von 1,69 g 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) in 120 g Tetrahydrofuran gleichmäßig unter Siedebedingungen zudosiert. Nun wird noch 1 Stunde am Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird aus der schwach viskosen Suspension das Polymere abfiltriert, mit 200 ml Tetrahydrofuran nachgewaschen und dann im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Das erhaltene weiße Pulver besitzt einen N-Gehalt von 7,8%, entsprechend einem N-Vinylformamidgehalt von 39,6%. Die Ausbeute beträgt 135 g. Der K-Wert, gemessen am Natriumsalz 1%ig in Wasser, beträgt 37.

Polymer 8

In einen Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, der für Drücke bis 6 bar ausgelegt ist, werden 250 g Isopropanol eingefüllt, 3 mal mit 3 bar Stickstoff gespült und dann unter Druck auf 130°C erhitzt, wobei sich ein Druck von 4 bar einstellt. Nun werden innerhalb von 3 Stunden 220 g Methylacrylat und eine Mischung aus 22 g N-Vinylformamid und 400 g Isopropanol und innerhalb 4 Stunden eine Lösung von 7,2 g Ditertiärbutylperoxid in 40 g Isopropanol bei 130°C gleichmäßig zudosiert. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 9 g Wasser verdünnt. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1%ig in Dimethylformamid, beträgt 10.

Polymer 9

In einen Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 250 g Isopropanol eingefüllt, 3 mal mit 3 bar Stickstoff gespült und dann unter Druck auf 130°C erhitzt, wobei sich ein Druck von 4 bar einstellt. Nun werden innerhalb von 3 Stunden 216,3 g Acrylsäure und eine Mischung aus 23,8 g N-Vinylformamid und 40 g Isopropanol und innerhalb 4 Stunden eine Lösung von 7,2 g Ditertiärbutylperoxid in 40 g Isopropanol zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden bei 130°C nacherhitzt. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1%ig in Dimethylformamid, beträgt 16,6.

Polymer 10

In einen Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 900 g Wasser auf 80°C im schwachen Stickstoffstrom erhitzt und eine Mischung aus 225 g N-Vinylformamid und 225 g N-Vinylpyrrolidon und eine Lösung aus 3,5 g 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid und 125 g Wasser innerhalb 3 Stunden zudosiert. Anschließend wird noch eine Lösung von 1,1 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 25 g Wasser innerhalb 30 Minuten nachdosiert und weitere 2 Stunden nacherhitzt. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1-%ig in Wasser, beträgt 60.

Polymer 11

In einen Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 912 g Isopropanol zum Sieden erhitzt und innerhalb 3 Stunden eine Mischung aus 143 g N-Vinylformamid und 173 g Vinylacetat und eine Lösung aus 3 g 2-Mercaptoethanol in 30 g Isopropanol und innerhalb 4 Stunden eine Lösung von 9,5 g Tertiärbutylperethylhexanoat und 30 g Isopropanol zudosiert. Anschließend wird noch 3 Stunden am Rückfluß gekocht, dann abgekühlt und mit 400 g Wasser verdünnt. Der K-Wert des Copolymeren, gemessen 1%,ig in Dimethylformamid, beträgt 15. Die erhaltene Polymerlösung wird direkt zur Phosphonomethylierung verwendet.

Polymer 12

In einen Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 800 g Tetrahydrofuran, 196 g Maleinsäureanhydrid 137,6 g Vinylacetat, 28,4 g N-Vinylformamid und 4 g Polyvinylethylether, vom K-Wert 50 (gemessen 1%,ig in Cyclohexanon) als Schutzkolloid zur Verhinderung des Verklebens der ausfallenden Polymereteilchen bis zum Rückfluß erhitzt und innerhalb 2 Stunden eine Lösung von 2 g Tertiärbutylperethylhexanoat in 100 g Tetrahydrofuran zudosiert. Anschließend werden noch 4 Stunden bei Siedetemperatur nacherhitzt. Während des Nacherhitzens werden nach 1/4 Stunden, 1 1/4 Stunden und 2 Stunden jeweils 2 g Tertiärbutylperpivalat nachgegeben. Die dünne Suspension des Copolymeren wird im Rotavapor unter Wasserstrahlvakuum bis zur Trockne eingengt. Der K-Wert des als schwach bräunliches Pulver ausgefallenen Polymeren beträgt, gemessen 1%,ig in Cyclohexanon, 9,0.

Polymer 13

In einem Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 350 g Wasser, 117,5 g Maleinsäureanhydrid, 6,45 g Ferroammonsulfat und 86,4 g Natriumhydroxid zum Sieden erhitzt. Anschließend werden innerhalb 5 Stunden eine Lösung von 232 g Acrylsäure und 41 g Wasser sowie eine Lösung von 93 g N-Vinylformamid und 27 g Wasser und 237 g 30%,ige Natronlauge und innerhalb 6 Stunden eine Lösung von 46 g Wasserstoffperoxid in 50 g Wasser gleichmäßig zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden am Sieden nacherhitzt. Der pH-Wert der erhaltenen Lösung beträgt 5,1 und der K-Wert des erhaltenen Polymeren, gemessen 1%,ig in Wasser, beträgt 42.

Polymer 14

In einen Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 450 g Wasser, 50 g Vinylpyrrolidon, 0,05 g Natriumhydroxid, 1 g N,N'-Divinylethylenharnstoff und 0,1 g Natriumdithionit und einen schwachen Stickstoffstrom auf 60°C erhitzt. Nach ca. 45 Minuten fallen weiße Polymerisatflocken aus der bisher klaren Lösung aus, die stetig zunehmen. Nach 10 Minuten wird innerhalb 20 Minuten eine Lösung von 150 g N-Vinylformamid und 3 g N,N-Divinylethylenharnstoff zudosiert und 2 Stunden bei 60°C weitergerührt. Während des Nacherhitzens muß, um die Polymerisatlösung rührbar zu halten, mit 1250 g Wasser verdünnt werden. Nach Abkühlen wird der viskose Polymerisatbrei abfiltriert, mit 5 l Wasser nachgewaschen und im Vakuum-trockenschrank bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute an trockenem Pulver, beträgt 180 g, das dann der Phosphonomethylierung unterzogen wird, vgl. Beispiel 14.

Polymer 15

In einen Reaktor, wie bei der Herstellung von Polymer 1 beschrieben, werden 500 g Wasser, 5,9 g 75%,ige Phosphorsäure und 4 g 50%,ige Natronlauge im schwachen Stickstoffstrom auf 70°C erhitzt und innerhalb von 3 Stunden 638 g N-Vinylformamid und eine Lösung von 12,9 g 2-Mercaptoethanol in 30 g Wasser und innerhalb 4 Stunden eine Lösung von 3,1 g 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 95 g Wasser gleichmäßig bei 70°C zudosiert. Anschließend wird noch 3 Stunden nacherhitzt, abgekühlt, auf 50°C und nach Entnehmen einer Probe für die K-Wertbestimmung innerhalb von 2 Stunden mit 393 g Chlorwasserstoffgas begast und anschließend noch 3 Stunden bei 50°C nacherhitzt, wobei 95%, der Formamideinheiten des Polymeren in Vinylamineinheiten übergeführt werden. Anschließend wird mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 12 eingestellt und das gebildete Natriumchlorid und Natriumformiat durch Elektrodialyse aus der wäßrigen Lösung entfernt. Anschließend wird die wäßrige Lösung des Copolymeren aus 95 Mol.-% Vinylamin und 5 Mol.-%, Vinylformamid mit einem K-Wert von 30 der Phosphonomethylierung unterzogen, vgl. Beispiel 15.

II. Allgemeine Verfahrensvorschrift zur Phosphonomethylierung

1. Zweistufige Reaktionsführung

125 Teile Vinylformamid-Homo- oder Copolymer werden mit 150 Teilen konz. Salzsäure am Rückfluß erhitzt (vgl. Tabelle 1). Danach ist die Hydrolyse der Formamidgruppe in der Regel vollständig. Die Mischung wird ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt.

Das so erhaltene Hydrolysat wird mit 50 Teilen Wasser versetzt, danach fügt man phosphorige Säure zu und zwar im molaren Verhältnis von 2,1:1 bezogen auf den Vinylformamid-Anteil im Polymeren, sofern eine vollständige Phosphonomethylierung gewünscht ist. Dann erhitzt man die Mischung am Rückfluß. Eine wäßrige, ca. 30%,ige Formaldehydlösung wird langsam zugetropft. Das Molverhältnis von Formaldehyd zu im Polymer

ursprünglich enthaltenem VFA beträgt zwischen 4:1 und 8:1 (vgl. Tabelle 1).

Nach beendeter Zugabe wird bei Rückflußtemperatur noch 15 Stunden lang erhitzt. Man entfernt flüchtige Anteile und überschüssige Reagenzien durch 2-stündige Wasserdampfbehandlung und engt die erhaltene Lösung auf ca. ein Drittel ihres Volumens ein.

Zur Reinigung der phosphonomethylierten Polymeren werden die Polymeren als Natriumsalz gefällt, indem man die noch saure konzentrierte Lösung in das zehnfache Volumen methanolischer Natronlauge eintröpft, wobei die eingesetzte NaOH-Menge dem Säurezahl-Äquivalent der eingeengten Reaktionsmischung entsprechen soll. Fallen die Natriumsalze als Feststoffe an, so werden diese abfiltriert, mit Methanol nachgewaschen und getrocknet. Im Falle öligler Produkte wird dekantiert, mehrmals mit Methanol gewaschen oder ggf. erneut umgefällt, anschließend getrocknet.

2. Einstufige Reaktionsführung (ohne vorgeschalteten Hydrolyseschritt)

Ohne vorherige Hydrolyse erfolgt die Umsetzung und Aufarbeitung vollkommen analog zu 1. indem man Polymer, Salzsäure, Wasser und phosphorige Säure zusammen vorlegt und diese Mischung wie unter 1. beschrieben weiter behandelt.

Tabelle 1 enthält die nach den allgemeinen Verfahrensschriften 1. und 2. aus den Polymeren 1 bis 15 durch Phosphonomethylierung hergestellten Produkte. Der Grad der Umsetzung wurde anhand des über elementar-analytische bzw. ionenchromatographische Methoden ermittelten organisch gebundenen Phosphor zu Stickstoff-Massenverhältnisses bestimmt. Der theoretische Wert für eine zweifache Umsetzung eines primären Amins ergibt sich wie folgt: $2 \times 31:14 = 4,43$.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Polymer Nr.	Herstell-verf.	Hydrolyse-dauer	VFA 1):CH ₂ O : H ₃ PO ₃ Molverhältnis	%P : %N	isoliert als	Beschaffenheit
1	1	1	2 h	1 : 4 : 2	4,3	Na-Salz	fest
2	2	2	—	1 : 4 : 2	4,1	Na-Salz	fest
3	3	1	2 h	1 : 4 : 2	4,4	Na-Salz	fest
4	3	1	1 h	1 : 4 : 2	2,6	Na-Salz	fest
5	4	1	2 h	1 : 4 : 2	4,4	Na-Salz	fest
6	5	2	—	1 : 8 : 2	0,5	Na-Salz	fest
7	6	2	—	1 : 8 : 2	4,4	Na-Salz	fest
8	7	1	1 h	1 : 4 : 2	1,8	Na-Salz	fest
9	8	1	2 h	1 : 1 : 1	0,5	Na-Salz	fest
10	8	2	—	1 : 8 : 2	3,0	Na-Salz	fest
11	8	2	—	1 : 8 : 2	3,8	Na-Salz	fest
12	9	1	2 h	1 : 1 : 1	0,3	Na-Salz	fest
13	9	1	20 h	1 : 8 : 2	4,4	Na-Salz	fest
14	10	2	—	1 : 8 : 2	3,2*)	Na-Salz	fest
15	11	1	2 h	1 : 4 : 2	2,5	Na-Salz	fest
16	12	2	—	1 : 8 : 2	2,8	Na-Salz	fest
17	13	2	—	1 : 8 : 2	4,4	Na-Salz	fest
18	14	1	2 h	1 : 8 : 2	0,9*)	Na-Salz	fest

*) korrigiert auf VFA-Gehalt

1) VFA = N-Vinylformamid

III. Anwendungsbeispiele

A. Wasserbehandlung

CaSO₄-Test

500 ml einer gesättigten CaSO₄-Lösung werden bei 200°C im Trockenschrank auf 200 g eingedampft. Man läßt die Mischung über Nacht stehen und filtriert am nächsten Tag durch ein Membranfilter (0,45 µm). 50 ml des Filtrats werden mit einer 0,2M-Titriplex-III-Lösung (Ethylendinitrilotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat) titriert und der noch gelöste Ca-Anteil bestimmt. Die Inhibierung bei Zugabe von 1 ppm Polymer wurde berechnet gegen einen Blindversuch.

$$\% \text{ Inhibierung} = 100 - \frac{\text{mg CaSO}_4 \text{ auf Filter (mit 1 ppm Polymer)}}{\text{mg CaSO}_4 \text{ auf Filter (Blindversuch ohne Polymer)}}$$

CaCO₃-Test

Es wird eine wäßrige Prüflösung mit folgenden Komponente hergestellt:

3,36 g NaHCO₃/l

5 1,58 g CaCl₂ × 2 H₂O/l

0,88 g MgSO₄/l

100 ml der obigen Lösung wird in eine 250 ml Flasche pipetiert mit 5 ppm Dispergiermittel versetzt, zugeschlossen und 16 Stunden bei 86°C gelagert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Filtration wird die Lösung mit einer 0,2 M-Lösung von Na₂H₂ EDTA titriert.

$$\text{Inhibierung: } 100 \left[1 - \frac{\text{Verbrauch ml 0,2 M Na}_2\text{H}_2 \text{ EDTA (mit Polymer)}}{\text{Verbrauch ml 0,2 M Na}_2\text{H}_2 \text{ EDTA (Blindversuch ohne Polymer)}} \right]$$

Calciumphosphat-Test

Es werden 100 ml einer Lösung mit folgenden Konzentrationen hergestellt:

1,095 g/l CaCl₂ × 6H₂O

0,019 g/l Na₂HPO₄ × 2H₂O

20 1 ppm Polymer

Der pH-Wert wird mit einem Borax-Puffer auf pH = 8,6 eingestellt. Die Lösung wird nun 3 h bei 70°C gerührt und 24 h stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die Lichtdurchlässigkeit (LD) (Weißlicht) mit einem Photometer gemessen. Das Photometer wird vorher mit destilliertem Wasser auf 100% LD eingestellt.

$$25 \quad \% \text{ Inhibierung} = \frac{100 - \text{LD (mit 1 ppm Polymer)}}{100 - \text{LD (Blindversuch ohne Polymer)}} \times 100$$

Ca-Ionenverträglichkeit

30 Es werden 200 ml einer Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

1,565 g/l CaCl₂ × 6H₂O

3 g/l KCl

45 ppm Polymer

35 Der pH-Wert wird mit NaOH auf pH = 9 eingestellt und 30 Min. gekocht. Die abgedampfte Lösung wird nun mit destilliertem Wasser auf 200 ml aufgefüllt und die Lichtdurchlässigkeit (LD) gemessen (LD für dest. Wasser = 100%). Je höher der LD-Wert desto besser ist die Verträglichkeit der Produkte gegenüber Ca-Ionen.

Tabelle 2

40 Polymer aus Beisp.-Nr.	CaSO ₄ -Test	% Inhibierung CaCO ₃ -Test 5 ppm	Ca ₃ (PO ₄) ₂ -Test 1 ppm	Ca-Verträglichkeit Lichtdurchlässigkeit 45 ppm
45 2	14	22	35	88
5	22	48	22	90
6	9	14	23	100
10	61	61	33	93
12	30	61	13	95
50 13	35	62	11	85
16	18	48	42	100
Dequest 2046 ¹⁾	42	39	32	78
Dequest 2006 ²⁾	20	25	25	92

55 ¹⁾ Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure-Na-Salz

²⁾ Nitritotris-methylenphosphonsäure-Na-Salz

60 Die obigen Ergebnisse belegen eindeutig, daß phosphonomethylierte Polymere die Wirkung von Dequest 2046 teilweise übertreffen bei gleichzeitig besserer Ca-Ionenverträglichkeit.

B. Waschhilfsmittel

Inkrustierungsinhibierung

65 Um die inkrustierungsinhibierende Wirkung der oben beschriebenen Copolymerisate zu testen, wurden die oben beschriebenen Copolymerisate in zwei unterschiedliche pulverförmige Waschmittel A und B eingearbeitet. Mit diesen Waschmittelformulierungen wurden jeweils Testgewebe aus Baumwolle und Baumwollfrotteetextgewebe gewaschen. Die Zahl der Waschzyklen betrug 20. Nach dieser Anzahl von Wäschen wurde der Aschege-

halt des Gewebes ermittelt, indem man das Testgewebe jeweils veraschte. Angegeben wird eine über beide Testgewebe ermittelte Gesamtwirksamkeit in %, wobei 0%, Wirksamkeit keine Verringerung der Gewebeerkrustation (Asche) bedeutet, 100%, Wirksamkeit dagegen vollständige Verhinderung von Gewebeerkrustation (Asche) bedeutet.

Versuchsbedingungen für die Ermittlung der Inkrustierung: Launder-O-Meter der Fa. Atlas, Chicago

Gerät: Zahl der Waschzyklen:
20

Waschflotte:

250 ml, wobei das verwendete Wasser 4 mMol Härte pro Liter aufweist (Calcium zu Magnesium gleich 4 : 1)
Waschdauer: 30 Min. bei 60° C (einschließlich Aufheizzeit)

Waschmitteldosierung: 8 g/l

Waschmittel A

12,5% Dodecylbenzolsulfonat (50%)
4,7% C- 13/C 15-Oxoalkoholpolyglycolether (7 EO)
2,8% Seife

25% Zeolith A

4% Na-Disilikat

1% Mg-Silikat

20% Natriumperborat

14% Natriumsulfat

10% Copolymerisat

Rest auf 100% Natriumsulfat

Waschmittel B

12,5% Dodecylbenzolsulfonat (50%)
4,7% C 13/C 15-Oxoalkoholpolyglycolether (7 EO)
2,8% Seife

10% Pentanatriumtriphosphat

24% Zeolith A

6% Na-Disilikat

1% Mg-Silikat

20% Natriumperborat

15% Natriumsulfat

3% Copolymerisat

Rest auf 100% Natriumsulfat

Perboratstabilisierung

Das für die Bleichwirkung in natriumperborathaltigen Waschmittelformulierungen verantwortliche Wasserstoffperoxid wird durch Schwermetallionen (Fe, Cu, Mn) katalytisch zersetzt. Durch Komplexbildung der Schwermetallionen läßt sich dies verhindern. Die peroxidstabilisierende Wirkung der Komplexbildner wird über den Restperoxidgehalt nach Warmlagerung einer schwermetallhaltigen Waschflotte geprüft.

Der Gehalt an Wasserstoffperoxid wird vor und nach der Lagerung durch eine Titration mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung bestimmt.

Zur Prüfung auf Perboratstabilisierung werden zwei Waschmittelformulierungen benutzt, wobei die Zersetzung bei der Warmlagerung durch Zugabe von Schwermetallkatalysatoren (2,5 ppm Mischung aus 2 ppm Fe³⁺, 0,25 ppm Cu²⁺, 0,25 ppm Mn²⁺) erfolgt.

1. Waschmittel C

Phosphathaltige Formulierung

Zusammensetzung:

19,3% Natrium-C₁₂-Alkylbenzolsulfonat (50gew.%ige wäßrige Lösung)

15,4% Natriumperborat · 4 H₂O

30,8% Natriumtriphosphat

2,6 Copolymer aus Maleinsäure und Acrylsäure (50 : 50, mittleres MG 50 000)

31,0% Natriumsulfat, wasserfrei

0,9% erfindungsgemäßer Komplexbildner oder Vergleichsverbindung (als Na-Salz)

Rest auf 100% Na₂SO₄

Die Waschmittelkonzentration beträgt 6,5 g/l unter Verwendung von Wasser mit 25° dH. Die Lagerung erfolgt bei 80° C 2 Stunden lang.

2. Waschmittel D

Phosphatreduzierte Formulierung

Zusammensetzung (in Gew. %):

- 5 15% Natrium-C₁₂-Alkylbenzolsulfonat (50-gew.%ige wäßrige Lösung)
 5% Anlagerungsprodukt von 11 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol
 20% Natriumperborat · 4 H₂O
 6% Natrium-metasilikat · 5 H₂O
 1,25% Magnesiumsilikat
 10 20% Natriumtriphosphat
 31,75% Natriumsulfat, wasserfrei
 1% erfindungsgemäßer Komplexbildner oder Vergleichsverbindung (als Na-Salz)

Die Waschmittelkonzentration beträgt 8 g/l unter Verwendung von Wasser mit 25° dH. Die Lagerung erfolgt bei 60° C 1 Stunde lang.

Angegeben wird die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Produkte in %, -Stabilisierung, wobei 0%-Stabilisierung vollständige Zersetzung der Bleichflotte, 100% Stabilisierung vollständigen Erhalt der Bleichmittelaktivität bedeuten.

Tabelle 3

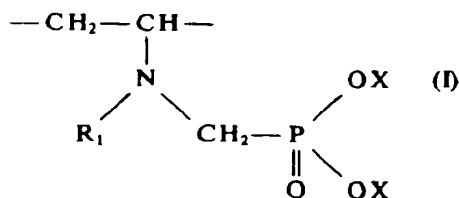
Polymer-Nr.	Inkrustierungs- inhibierung [% Wirksamkeit]		Perborat-Stabilisierung [% Stabilisierung]			
			Waschmittel C		Waschmittel D	
	Waschmittel A	B	5%	10% Zusatz	5%	10% Zusatz
13	66	—	74,1	83,0	84,9	90,6
16	—	69	64,0	93,4	76,7	97,7
17	80,8	—	92,0	95,6	97,7	100,0
Ohne Zusatz	0	0	20,0	—	30,0	—
Polymer ¹⁾ gemäß EP 25 551	80,2	77	20,0	—	30,0	—

¹⁾ Copolymerisat aus 70% Acrylsäure und 30% Maleinsäure, Molekulargewicht 70 000.

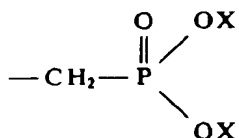
Aus den Beispielen ist zu entnehmen, daß mit den erfindungsgemäßen Copolymeren sowohl eine dem Stand der Technik entsprechende Verringerung der Inkrustation in verschiedenen Waschmittelformulierungen erhalten wird, als auch gleichzeitig eine Bleichmittelstabilisierung zu beobachten ist, die sonst nur durch Zusatz von Komplexbildnern erhalten wurde.

Patentansprüche

1. Phosphonomethylierte Polyvinylamine, die als charakteristische Strukturelemente Einheiten der Formel



enthalten, in der
 R¹ = H, C₁- bis C₆-Alkyl oder



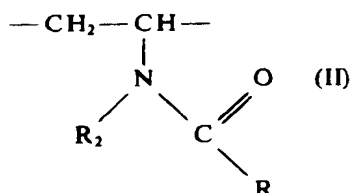
5

und

X = H, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Erdalkalimetalläquivalent bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung von phosphonomethylierten Polyvinylaminen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymerisate, die Einheiten der Formel

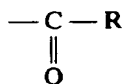
10



15

20

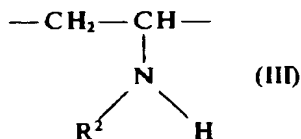
enthalten, in der R, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten, direkt durch Umsetzung mit Formaldehyd und phosphoriger Säure einer Phosphonomethylierung unterwirft oder daraus zunächst die Gruppe



25

hydrolytisch abspaltet und dann die so erhältlichen Polymerisate mit Einheiten der Formel

30



35

in der R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl ist, phosphonomethyliert.

3. Verwendung von phosphonomethylierten Polymerisaten nach Anspruch 1 als Zusatz zu Waschmitteln in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.% bezogen auf die Waschmittelformulierungen.

40

4. Verwendung von phosphonomethylierten Polymerisaten nach Anspruch 1 als Wasserbehandlungsmittel in Mengen von 0,1 bis 100 ppm, bezogen auf das zu behandelnde wäßrige Medium.

45

50

55

60

65

— Leerseite —

THIS PAGE BLANK (USPTO)